Dr. Joseph Hux.

Über die Kondensation von o-Aldehydosäuren mit einigen Methylenverbindungen

Über die Kondensation von o-Aldehydosäuren mit einigen Methylenverbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Joseph Hux

aus Frauenfeld (Thurgau).

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1911

Meiner lieben Mutter

und

dem Andenken

meines teuren Vaters

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz in der Zeit vom Februar 1908 bis zum Juli 1909 ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki, für die freundliche Anregung und Leitung dieser Arbeit, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545305_0043

EINLEITUNG.

Im Jahre 1881 zeigte Claisen [1], « daß nur in solche Methyl- (und wahrscheinlich auch Methylen-) gruppen, die direkt mit Carbonyl verbunden sind, Aldehydreste eintreten können, daß also die Anzahl der in ein Keton einführbaren Aldehydradikale im Allgemeinen der Anzahl solcher, an Carbonyl gebundenen Methyl- und Methylengruppen des betreffenden Ketons entspricht. Daraus erklärt sich, warum Aceton sich mit einem und mit zwei Molekülen, Acetophenon hingegen nur mit einem Molekül Benzaldehyd verbindet, warum nur in eine der drei Methylgruppen des Mesityloxyds Benzaldehyd eintritt, während Phoron gar keine Verbindung mehr damit eingeht. »

Die hier von Claisen als « wahrscheinlich » bezeichnete Annahme bezüglich der Methylengruppen hat sich in der Folge vollkommen bestätigt. So reagieren zum Beispiel mit Aldehyden

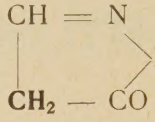
Acetessigester: $CH_3 - CO - \mathbf{CH_2} - COOC_2H_5$,

Malonsäure: $\mathbf{CH_2}(COOH)_2$, und ihre Ester,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 2468; vergl. auch ebenda, S. 345, sowie Claisen und Claparède, ebenda, S. 352.

Phenylessigester: $C_6H_5 - \mathbf{CH_2} - COOR$,

Pyrazolon:



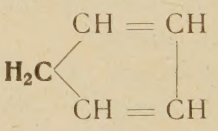
und manche ähnliche Substanzen.

Es hat sich weiter gezeigt, daß nicht bloß die Methylengruppe, die an ein Carbonyl (besser noch an zwei) gebunden ist, reaktionsfähig gegen Aldehyde ist, sondern daß dieses auch für Methylengruppen gilt, die zwischen andern « negativen » Radikalen stehen. Zum Beispiel reagieren in analoger Weise mit Aldehyden

Benzylcyanid: $C_6H_5 - \mathbf{CH_2} - CN$,

Nitroäthan: $CH_3 - \mathbf{CH_2} - NO_2$,

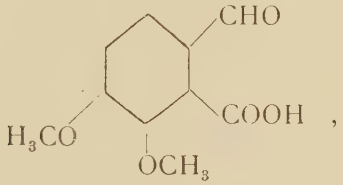
Cyclopentadiën:



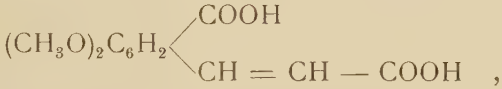
und andere ähnliche Methylenverbindungen.

Zu solchen Kondensationen sind nicht bloß einfache Aldehyde, sondern auch Substitutionsprodukte derselben befähigt. Unter letztern dürfen die o-Aldehydocarbonsäuren ein besonderes Interesse beanspruchen, weil sie Produkte verschiedener Art mit jenen, die Methylengruppe enthaltenden Körpern, liefern können unter Mitwirkung der Carboxylgruppe.

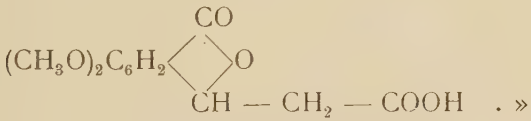
Die Ersten, die eine solche Reaktion der o-Aldehydosäuren studierten, waren Liebermann und Kleemann [1], welche Opiansäure,



vermittels Essigsäureanhydrid mit Malonsäure paarten. Die Reaktion verlief unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd, lieferte aber nicht die erwartete ungesättigte Säure,



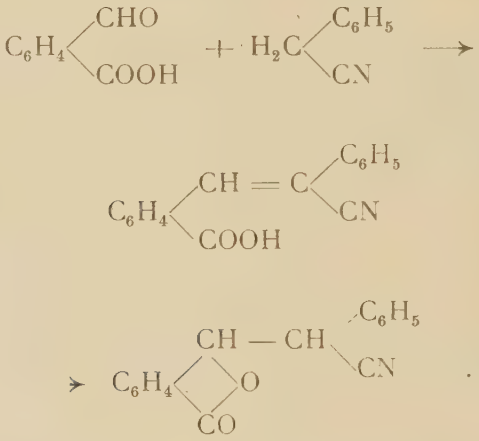
sondern « durch Wasserstoffverschiebung in den Orthosubstituenten die metamere Säure,



Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das primäre Reaktionsprodukt tatsächlich doch die ungesättigte Carbonsäure, da Bistrzycki [2] gemeinsam mit Stelling, Wrotnowski und Wedel später nachgewiesen hat, daß ähnliche ungesättigte Carbonsäuren sich fassen lassen, wenn die Kondensation in alkalischer Lösung

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **19,** 2289 (1886).
[2] Archives des Sciences phys. et nat. (4) **8,** 389 (1899).

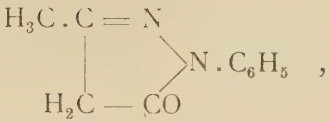
mit Natriumhydroxyd oder Natriumäthylat vorgenommen wird, sich jedoch sehr leicht in die gesättigten, isomeren Lactone umlagern. Man muß zum Beispiel nach den Erfahrungen von Bistrzycki und Wrotnowski[1] annehmen, daß bei der Kondensation von Phthalaldehydsäure mit Benzylcyanid zunächst eine β-Cyanstilben-o-carbonsäure entsteht, welche sich beim Erhitzen auf 170° in das isomere Lacton umlagert:



Ähnliche Erfahrungen sind auch von Guido Goldschmiedt[2] und seinen Schülern gemacht worden.

Cyclische Methylenverbindungen sind auf ihr Verhalten gegen o-Aldehydosäuren bisher nur in einem Falle geprüft worden, indem nämlich Bistrzycki und Wrotnowski[3] 1899 eine heterocyclische Ketomethylenverbindung, das Phenylmethylpyrazolon,

[1] Wrotnowski, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1899, S. 42.
[2] Vgl. H. L. Fulda, Monatshefte f. Chem. **20**, 698 (1899) u. a.
[3] l. c., S. 59.

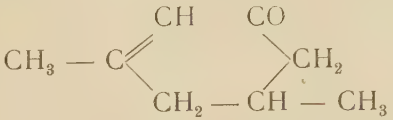


mit o-Phthalaldehydsäure kondensierten. Wegen der sehr schlechten Ausbeute bei dieser Reaktion wurde indessen das Produkt nicht eingehender untersucht.

Die große Gruppe der isocyclischen o-Ketomethylenverbindungen ist zwar schon mehrfach mit einfachen Aldehyden, jedoch noch nie mit Aldehydocarbonsäuren kondensiert worden.

Der erste Ketomethylenkörper dieser Art, welcher mit Aldehyden gepaart wurde, war der Kampher. A. Haller[1] ließ 1891 auf die Natriumverbindungen sowohl des Rechts- wie des Links-Kamphers, die in Toluol suspendiert waren, Benzaldehyd und andere aromatische Aldehyde einwirken, wobei die erwarteten Benzylidenkampher (bezw. die analogen Aldehydderivate) entstanden.

Zwei Jahre später vereinigte Garelli[2] ein Keton, das Hantzsch bei der Behandlung des Hydrocollidindicarbonsäureesters mit Salzsäure erhalten hatte, mit Benzaldehyd, ohne aber die Konstitution dieses Ketons aufzuklären. Das gelang bald darauf Knoevenagel und Klages[3], die das Keton als 1,3-Dimethylcyclohexen(6)-on(5),



[1] Compt. rend. **113,** 22, (1891) oder Ber. **24,** R. 732 (1891).
[2] Gazz. chim. **23,** (I) 569; vergl. Ber. **26,** R. 603 (1893).
[3] Ann. d. Chem. **281,** 117 (1894).

erkannten und dessen Benzylidenverbindung durch Schütteln mit Benzaldehyd und verdünnter Natronlauge aufs neue darstellten.

Das Jahr 1896 brachte drei hierhergehörige Arbeiten:

Zunächst teilte Wallach[1] mit, daß sich Benzaldehyd mit aktivem β-Methylcyclohexanon oder mit β-Methylpentanon bei Gegenwart von Natriumäthylat sehr leicht zu den entsprechenden Mono- wie auch Dibenzylidenverbindungen vereinigt ; Suberon reagiert mit 2 Molekülen des Aldehyds, während Pulegon und Menthon nur Monoderivate liefern. Für letzteres empfiehlt sich die Anwendung von Natriumäthylat als Kondensationsmittel nicht, sondern die von trockenem Chlorwasserstoff. Auch Eucarvon reagiert mit Benzaldehyd (vergl. unten).

Ähnlich sind die Beobachtungen von Vorländer und Hobohm[2], welche Cyclopentanon bei Gegenwart von alkoholischer Natronlauge mit Benzaldehyd zu einer Mono- und einer Dibenzalverbindung paarten und in analoger Weise eine Dianisal- und eine Difurfuralverbindung herstellten[3]. Auch aus Cyclohexanon gewannen sie auf dem gleichen Wege eine Difurfuralverbindung, bezw. einen Dibenzalabkömmling.

Unmittelbar darauf gelangten Petrenko-Kritschenko und E. Arzibascheff[4] gleichfalls zum Dibenzalcyclohexanon, das sie mit Hilfe von Natriumäthylat erhielten.

[1] Ber. **29,** 1597 und 2960 (1896). Hierzu vergl. auch Tétry, Bull. d. l. Soc. chim. (3) **27,** 302 (1902).

[2] Ber. **29,** 1840 (1896).

[3] Vergl. über weitere «Verbindungen aromatischer Aldehyde mit Cyclopentanon» : Curt Mentzel, Ber. **36,** 1499 (1903).

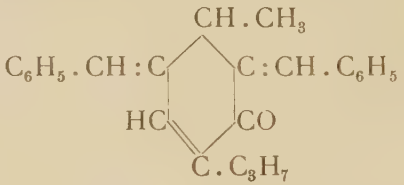
[4] Ber. **29,** 2052 (1896).

Im Anschluß an die eben erwähnten Beobachtungen Wallachs teilten Einhorn und Ehret [1] bald darauf mit, daß das von ihnen synthetisierte inaktive β-Methylcyclohexanon eine Dibenzylidenverbindung liefert, die sich von der des d-β-Methylcyclohexanons (aus Pulegon) von Wallach [2] durch einen um 5°–6° niedrigeren Schmelzpunkt unterscheidet.

Auf die oben erwähnten Studien über die Vereinigung von Menthon, Pulegon und Eucarvon kam Wallach in einer Abhandlung über « Kondensationsprodukte von Benzaldehyd und einigen Ketonen der Terpenreihe » [3] zurück, in welcher unter anderem bestätigt wurde, daß das Menthon auffallenderweise mit Hilfe alkalischer Kondensationsmittel nur schwer und langsam mit Benzaldehyd zur Reaktion zu bringen ist, leicht und schnell dagegen bei Anwendung von trockenem Salzsäuregas. Es entsteht zunächst ein Chlorwasserstoff-Additionsprodukt, aus dem das Benzyliden-Menthon selbst durch Erwärmen mit Natriumäthylatlösung als gelblich gefärbtes Öl gewonnen werden kann. Weiter handelt diese Arbeit von den Kondensationen des Benzaldehyds mit Tetra- und Dihydrocarvon, Pulegon, Carvenon, Menthenon, Carvon und Eucarvon. Von diesen Cycloketonen ergaben eine normale Kondensation nur Menthon, Pulegon und Dihydrocarvon, während Carvenon und Tetrahydrocarvenon sich in der Art kondensierten, daß 2 Moleküle Aldehyd unter Austritt von nur einem Molekül Wasser auf sie einwirkten, eine Art der Reaktion, die auch beim Eucarvon eintreten kann. Noch anders reagiert das Menthenon,

[1] Ann. d. Chem. **295,** 182 (1897).
[2] Ann. d. Chem. **289,** 338 (1896).
[3] Ann. d. Chem. **305,** 261 (1899).

nämlich mit 2 Molekülen Benzaldehyd unter Austritt von 2 Molekülen Wasser. Bezüglich des letztern Falles sagt Wallach, « daß entweder die Konstitution des Ketons eine andere ist als man bisher gefolgert hat, oder daß die Kondensationsfähigkeit von Methylengruppen in cyclischen Ketonen nicht auf die dem Carbonyl direkt benachbarten Gruppen beschränkt ist ». Entsprechend der letzteren Anschauung hat Wallach [1] später das Dibenzyliden-menthenon folgendermaßen formuliert :



Nachdem die drei Methylcyclohexanone durch Reduktion der drei isomeren Kresole nach dem Verfahren von Sabatier leicht zugänglich geworden waren [2], studierte Wallach [3] die Kondensationsprodukte, die sie mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung bilden, und fand, daß das 1. 2-Methylhexanon ein hellgelb gefärbtes Öl, « jedenfalls die Monobenzylidenverbindung » liefert, während das 1,3- und 1,4-Isomere schnell tief gelb gefärbte Dibenzylidenderivate ergeben.

Wie erwähnt, ist das Dibenzylidencyclohexanon schon seit langem bekannt. Die Monobenzylidenverbindung haben Wallach und Mallison [4] dagegen erst

[1] Wallach und Steindorff, Chem. Centralbl. **1903**, II. 1373.

[2] Sabatier und Mailhe, Comptes rend. **140**, 350 (1905).

[3] Ann. d. Chem. **346**, 250 (1906).

[4] Ber. **40**, 71 (1907).

ganz vor kurzem erhalten. Bezüglich der Bildung der Dibenzylidenabkömmlinge macht Wallach gelegentlich die Bemerkung [1], « daß die Leichtigkeit, mit der die Kondensation zwischen Benzaldehyd und Keton sich vollzieht, vom Pentanon zum Octanon hin stetig abnimmt. »

Die inhaltreichste Abhandlung « über Kondensationsprodukte cyclischer Ketone mit aromatischen Aldehyden » erschien in den « Nachrichten von der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen » [2], als ich gerade meine im Folgenden geschilderten Untersuchungen begann. Auch sie stammt von Wallach, der darin über die allgemeinen Resultate berichtet, die ein systematisches Studium der genannten Reaktion seinen Schülern H. Mallison und K. v. Martius geliefert hatte. Leider übersah ich damals das bezügliche Referat im Chemischen Zentralblatt [3] und fand es erst nach dem Abschluß meiner Arbeit. Inhalt und Zweck jener wichtigen Abhandlung sind zwar verschieden von meinen Versuchen und Absichten; aber die Kenntnis dieser jüngsten Veröffentlichung Wallachs hätte meine Arbeit in mancher Hinsicht erleichtert und mich veranlaßt, Reaktionsbedingungen zu wählen, die mit den von Mallison und v. Martius angewandten vergleichbar gewesen wären.

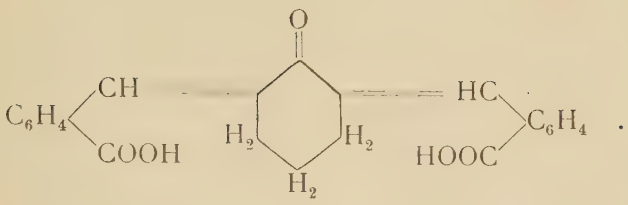
Die Untersuchung der Letztgenannten bezog sich einerseits auf folgende Aldehyde:

Benzaldehyd, o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd, o- und p-Chlorbenzaldehyd, Anisaldehyd, Cuminaldehyd, Piperonal, Zimtaldehyd und p-Dimethylaminobenzaldehyd,

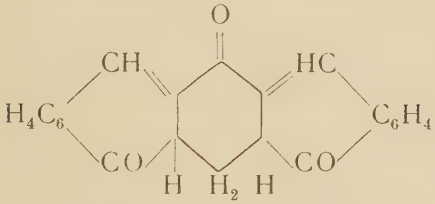
[1] Ann. d. Chem. **353,** 331 (1907).
[2] Jahrgang 1907, S. 399 (ausgegeben Januar 1908).
[3] **1908,** I, 637.

andererseits auf folgende Ketone: Cyclo-Pentanon, 1,2- und aktives 1,3-Cyclo-Methylpentanon, Cyclohexanon, 1,2- und 1,4- sowie i- und d-1,3-Cyclo-Methylhexanon und Suberon. Aus dieser Abhandlung sei nur folgendes wiedergegeben: Als Kondensationsmittel diente 8–10 %-ige Natronlauge, von der meist nur 3–5 Tropfen zur alkoholischen Lösung des Keton-Aldehyd-Gemisches gegeben wurden. Unter diesen Umständen reagierten 1,2-Methylpentanon und 1,2-Methylhexanon nicht. Aktives 1,3-Methylhexanon gab mit Chlorbenzaldehyden kein Produkt, während das inaktive Keton damit reagierte. Sehr verschieden ist auch die Kondensationsfähigkeit der Nitrobenzaldehyde, nämlich groß beim meta-, gering beim para- und anscheinend gar nicht vorhanden beim o-Isomeren; doch gilt das nur für das alkalische Medium: Beim Kochen von o-Nitrobenzaldehyd mit z. B. Hexanon und wasserfreier Ameisensäure gab auch er ein normales Bis-(o-Nitrobenzyliden)-hexanon. Manche Cyclo-Ketone können mit Benzaldehyd in äußerst verdünnter wässriger Lösung auch Aldole bilden.

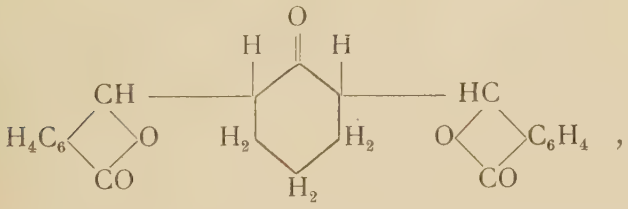
In der vorliegenden Arbeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki versucht, o-Aldehydocarbonsäuren mit cyclischen Methylenverbindungen zu kondensieren, zunächst mit dem Cyclohexanon und seinen drei nächsten isomeren Homologen. Die Absicht ging dahin, nicht bloß die entstehenden Körper selbst kennen zu lernen, sondern auch zu versuchen, ob die Bildung von fünf- und sechsgliedrigen neuen Ringen durchzuführen sei. Es war ja zu erwarten, daß zum Beispiel das Cyclohexanon mit o Phthalaldehydsäure eine Verbindung von folgender Formel liefern würde:



Es sollte dann festgestellt werden, ob vielleicht ein Körper von der Formel



direkt oder indirekt zu erhalten wäre. Dieses Ziel wurde bisher nicht erreicht, weil die Neigung zur Bildung eines Dilactons,



bei weitem überwiegt. Doch wird von anderer Seite noch versucht werden, die Bildung jener Verbindung mit fünf kondensierten sechsgliedrigen Ringen trotzdem zu realisieren.

Weiter habe ich noch cyclische Methylenverbin-

dungen anderer Art der Einwirkung von o-Aldehydosäuren unterworfen, nämlich das Inden, das Fluoren und die Barbitursäure. Über diese Reaktionen wird das Nötige im experimentellen Teil gesagt werden. Die mit ihnen erhaltenen ungesättigten Carbonsäuren zeigten keine Neigung, in isomere Lactone überzugehen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien.

Die Opiansäure [1] wurde durch Oxydation von Narcotin mittelst Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Die Bromopiansäure wurde aus der Opiansäure nach der sehr bequemen Vorschrift von Bistrzycki [2] gewonnen, nämlich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer warmen, alkalischen Lösung von Opiansäure und Brom.

Die o-Phthalaldehydsäure wurde von der Firma Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen.

Das Cyclohexanon und die drei Methylcyclohexanone entstammten der chemischen Fabrik von Poulenc Frères, Paris. Sie wurden vor der Verwendung meist umfraktioniert. Das 1,2- und das 1,3-Methylderivat lagen als inaktive Formen vor.

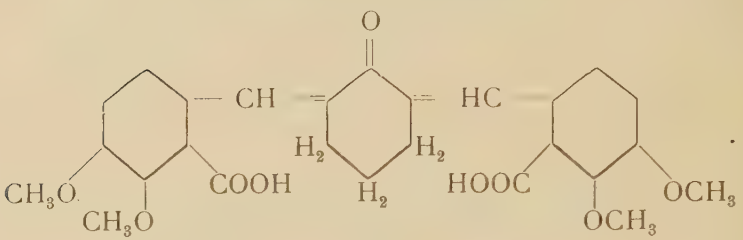
Inden, Fluoren und Barbitursäure waren von C. A. F. Kahlbaum, Filiale Zürich, bezogen worden, ebenso auch die Legierung von Devarda.

[1] Matthiessen und Forster, Journ. of the Chem. Soc. of London, New. Series I, 345 (1863).

[2] Nähere Angaben bei Sienicki, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz), 1901, S. 15.

Kondensation von Opiansäure mit Cyclohexanon:

2,6-Diopianyliden-cyclohexanon,



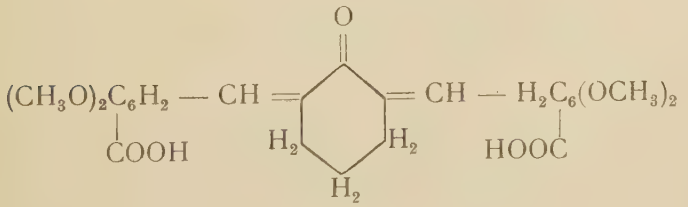
4,2 g Opiansäure (2 Moleküle) wurden nach dem Anfeuchten mit 5 ccm kaltem Wasser durch allmählichen Zusatz von 10 ccm 20 %-iger Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 1 g (1 Molekül) käuflichem Cyclohexanon in 5 ccm absolutem Alkohol unter Umschütteln versetzt. Es trat eine schwache Erwärmung ein. Zur Beförderung der Reaktion wurde das Ganze noch bis auf 55° erwärmt. Die filtrierte, anfangs hellgelbe Lösung färbte sich beim Erwärmen allmählich etwas tiefer gelb. Nach 15 Minuten wurden nochmals 5 ccm 30 %-ige Natronlauge hinzugegeben und die Mischung über Nacht verkorkt stehen gelassen, während welcher Zeit aus der nunmehr rötlichbraun gefärbten Lösung das Natriumsalz des Kondensationsproduktes in Form von gelben, mit bloßem Auge erkennbaren, feinen Prismen sich ausschied. Das gut abgesaugte Salz wurde aus einer möglichst geringen Menge heißen Wassers, worin es leicht löslich ist, umkrystallisiert, sodann in viel Wasser gelöst und durch Zusatz von stark verdünnter Salzsäure in die freie Carbonsäure übergeführt, welche sich in schönen, gelben Flocken ausschied. Sie wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, zunächst im Vakuum

über Calciumchlorid, sodann bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute an so gereinigter Säure betrug 2 g (41 % der theoretisch möglichen Menge). Dieses Produkt sintert bei 134° stark zusammen und färbt sich bei ungefähr 143° weiß unter Erweichen, schmilzt bei 163°, ohne dabei klar zu werden. Die in der Schmelze auftretenden Gasbläschen erschweren die genaue Feststellung des Schmelzpunktes. Klar geschmolzen ist die Substanz erst um 172°. Die Schmelze ist dann hellgelb gefärbt. Da sich die Verbindung, wie zahlreiche Versuche lehrten, beim Umkrystallisieren sehr leicht verändert, wurde sie direkt verbrannt und zwar mit Bleichromat im Sauerstoffstrome.

0,1812 g Substanz gaben
0,4296 g Kohlendioxyd und
0,0924 g Wasser.

Berechnet für $C_{26}H_{26}O_9$:	Gefunden:
C 64,73 %	64,66 %
H 5,39 %	5,66 %

Die Analyse ergibt, daß 2 Moleküle Opiansäure mit einem Molekül Cyclohexanon unter Austritt von 2 Molekülen Wasser reagiert haben. Für das Entstehen der erwarteten ungesättigten Säure

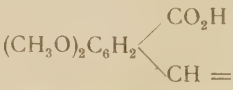


spricht das Verhalten des Reaktionsproduktes: Es löst sich in verdünnter Sodalösung schon in der Kälte, besser beim Anwärmen (und zwar mit grünlichgelber Farbe), ist also eine Säure, die übrigens aus der Lösung ihres Natriumsalzes schon durch 50 %-ige Essigsäure vollständig ausfällbar ist. Durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung wird die Lösung dieses Natriumsalzes schon in der Kälte oxydiert; sie zeigt also die Baeyersche Reaktion [1] auf ungesättigte Säuren. Das oben erwähnte Verhalten beim Erhitzen bedeutet eine Umlagerung zu einem gesättigten Lacton (siehe S. 27). Daß der Ort des Eintritts der beiden Opianylidenreste [2] in das Cyclohexanon der oben angenommene ist, steht außer Zweifel. Bekanntlich sind die beiden Paare von Wasserstoffatomen neben der Ketongruppe des letztern leicht beweglich.

Die Säure ist in Äther und in Benzol fast unlöslich; in heißem, absolutem Alkohol oder kaltem Aceton und Chloroform ist sie zwar löslich, kann jedoch daraus nicht ohne teilweise Veränderung umkrystallisiert werden; bei daraufzielenden Versuchen zeigte es sich, daß beim Erkalten der betreffenden Lösung außer hellgelben, lang gestreckten Täfelchen noch farblose, rhombenförmige, scharfkantige Täfelchen ausfielen, die sich in kalter, verdünnter Sodalösung als unlöslich erwiesen. Auch beim Arbeiten mit kalten Lösungen der Säure lagerte sie sich allmählich in das farblose

[1] Ann. d. Chem. **245,** 146 (1888).

[2] Die Bezeichnung Opianyliden für den Rest



ist analog dem Namen Benzyliden gebildet worden; vgl. Wedel, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz), 1900, S. 45.

Produkt, das unten (S. 25) beschriebene, gesättigte Lacton um. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig ging sie sofort und vollständig in dieses Lacton über. Eine Reinigung der Säure durch Umkrystallisieren erwies sich demnach als untunlich. Leider gelang es trotz vielfacher Bemühungen nicht, die Säure in alkalischer Lösung, zum Beispiel mit Zinkstaub oder Devarda-Legierung [1] zu reduzieren, so daß die für die reduzierte Säure geplanten Kondensationsversuche unterbleiben mußten. Es wird beabsichtigt, die Reduktionsversuche nach der Vorschrift von Tétry [2] wieder aufzunehmen.

Dinatriumsalz.

Das oben erwähnte, bei der Kondensation von Opiansäure mit Cyclohexanon erhaltene und umkrystallisierte Natriumsalz wurde gelegentlich analysiert.

0,2292 g vakuumtrockene Substanz ergaben
0,0630 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_9Na_2$:	Gefunden:
Na 8,74 %	8,90 %

Es ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, ebenso in Alkohol beim Erwärmen; aus letzterer Lösung fielen beim Erkalten hellgelbe, mikroskopische, lang gestreckte, rhombenförmige Täfelchen aus.

[1] Dieselbe besteht aus 50 % Kupfer, 45 % Aluminium, 5 % Zink. Chem.-Ztg. (Cöthen) **16,** 1952 (1892).

[2] Bull. d. l. Soc. chim. (3) **27,** 305 (1902).

Dimethylester.

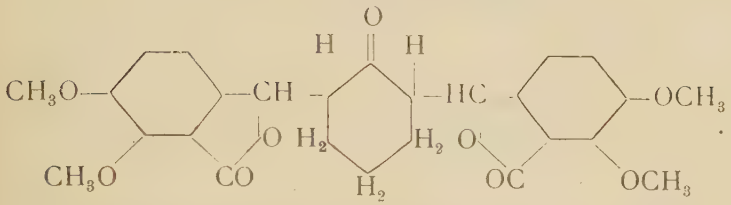
3,5 g Diopianyliden-cyclo-hexanon wurden in etwas mehr als der trimolekularen Menge verdünnter Natronlauge gelöst und unter kräftigem Umschütteln tropfenweise mit so viel käuflichem Dimethylsulfat versetzt, daß die Reaktion des Gemisches noch schwach alkalisch blieb. Bei etwa einviertel- bis einhalbstündigem Schütteln fiel ein gelbes, flockiges Produkt aus, das abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, auf porösem Ton getrocknet und aus viel Methylalkohol umkrystallisiert wurde, worin es selbst in der Hitze sehr schwer löslich ist. So wurden gut ausgebildete, hellgelbe, glänzende, rhombenförmige, längliche Täfelchen oder Prismen erhalten, die bei 185°–186° nach kurz vorhergehendem Erweichen schmelzen; bei weiterem Erhitzen findet von 250° an merkliche Gasentwicklung statt. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 1 g. Zur Analyse (im Schiffchen) wurde es im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0,1998 g Substanz gaben
0,4830 g Kohlendioxyd und
0,1092 g Wasser.

Berechnet für $C_{28}H_{30}O_9$:	Gefunden :
C 65,88 %	65,91 %
H 5,88 %	6,06 %

Der vorliegende Dimethylester ist nicht nur in Methylalkohol, sondern auch in Äthylalkokol in der Hitze sehr schwer löslich, in Äther oder Ligroin unlöslich, dagegen in heißem Benzol ziemlich leicht löslich. Er krystallisiert auch gut bei Zusatz von Methylalkohol zu seiner benzolischen Lösung.

2,6-Di-α-mekonyl-cyclohexanon,

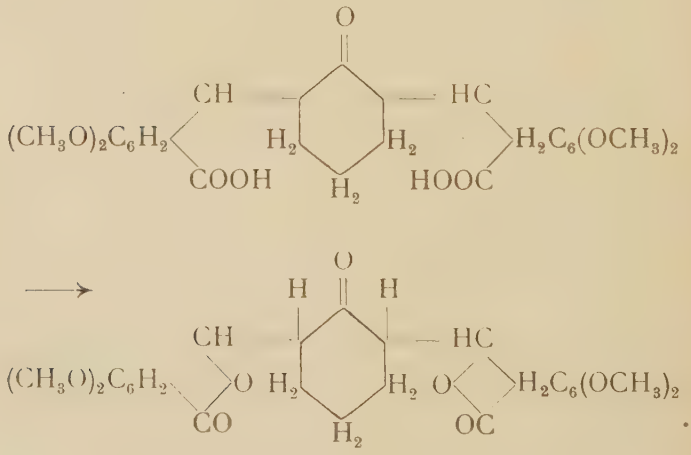


Wie oben erwähnt, lagert sich die Diopianyliden-cyclohexanon genannte, gelbe Dicarbonsäure beim Kochen mit Eisessig sehr leicht in ein weißes Produkt um. Um dasselbe zu fassen, wurden 4 g der rohen Säure in einer möglichst geringen Menge siedenden Eisessigs gelöst. Zu der rötlichen Lösung wurde ungefähr das gleiche Volumen 50 %-iger Essigsäure und nach dem Erkalten dieser Mischung so viel heißes Wasser tropfenweise hinzugesetzt, bis eine schwache Trübung eben eintrat. Bei einigem Stehen des Gemisches fielen weiße, mikroskopische, länglich-rhombenförmige, sich durchkreuzende Täfelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 194°–196° nach kurz vorhergehendem Sintern schmolzen. Die hellgelbe Schmelze bräunte sich bei höherer Temperatur allmählich unter merklicher Gasentwicklung. Das in einer Ausbeute von 0,7 g erhaltene Produkt wurde zur Analyse im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Es ist in Äther und Wasser selbst in der Hitze fast unlöslich, in siedendem Alkohol oder Benzol sehr schwer löslich ; dagegen wird es von Chloroform leicht schon in der Kälte, von Eisessig ziemlich leicht beim Sieden aufgenommen. Der Umstand, daß es in verdünnter Sodalösung selbst bei kurzem Erwärmen nicht löslich ist, beweist, daß hier keine Säure mehr vorliegt.

0,1788 g Substanz gaben
0,4248 g Kohlendioxyd und
0,0914 g Wasser.

Berechnet für $C_{26}H_{26}O_9$:	Gefunden :
C 64,73 %	64,79 %
H 5,39 %	5,67 %

Der Analyse zufolge ist der Körper mit der Ausgangssäure isomer. Da er keine Säure mehr ist, darf angenommen werden, daß hier eine Umlagerung der angewandten Säure zu einem Lacton in derselben Weise eingetreten ist, wie sie zum Beispiel Bistrzycki und Erwin Stelling[1] bei der β-Säure aus Opiansäure und Benzylcyanid beobachtet haben, indem die ungesättigte Säure unter Atomverschiebung in ein gesättigtes Lacton übergegangen ist.

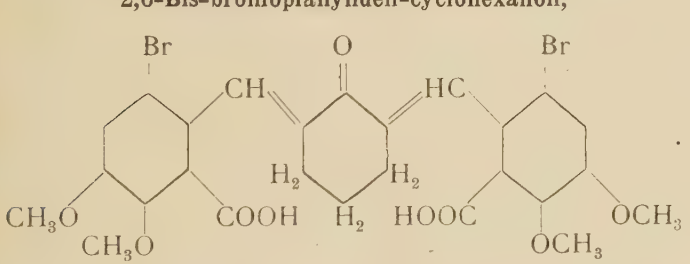


[1] Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898, S. 54—55.

Mit dieser Anschauung stimmt überein, daß das vorliegende Produkt farblos ist und Lactoncharakter besitzt: Es wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge allmählich gelöst; die Lösung ist gelb gefärbt, dürfte also wieder das Kaliumsalz der ungesättigten Säure enthalten, die in der Tat beim Ansäuern der Lösung mit verdünnter Salzsäure in grünlichgelblichen Flocken wieder ausfällt. Die Umlagerung zum Lacton tritt auch ein, wenn die Säure im Schwefelsäurebad für sich auf 145° erhitzt wird. Die weißlich gewordene und gepulverte Schmelze geht beim Zerreiben mit kalter, verdünnter Sodalösung nur zu einem ganz geringen Teil in Lösung.

Kondensation von Bromopiansäure mit Cyclohexanon:

2,6-Bis-bromopianyliden-cyclohexanon,



2,9 g Bromopiansäure (1 Molekül) wurden, mit etwas Wasser verrieben, in ungefähr 5 ccm 20 %-iger Natronlauge unter gelindem Erwärmen gelöst. Auf Zusatz einer Lösung von 0,5 g Cyclohexanon (½ Molekül) in 4 ccm absolutem Alkohol färbte sich das Reaktionsgemisch goldgelb. Nun wurden noch etwa 15 ccm Natronlauge hinzugegeben und die Mischung einige Minuten bis auf 55° erhitzt, wobei sie sich ein wenig dunkler färbte. Überließ man sie jetzt bei Zimmer-

temperatur im verstopften Kölbchen 8 Tage lang sich selbst, so schied sich das Natriumsalz des Kondensationsproduktes in mikroskopischen, hellgelblichen Nadeln aus. Es wurde abgesaugt, in viel Wasser gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in die freie Säure übergeführt, die in weißlichen Flocken ausfiel. Die Ausbeute betrug 2,5 g. Das Produkt wurde zur Analyse nicht umkrystallisiert (um eine etwaige Veränderung zu vermeiden), sondern nur umgefällt, d. h. in verdünnter, kalter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder abgeschieden, und sodann im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wird die Substanz im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, so tritt zwischen 70° und 80° eine Änderung ein, nämlich geringe Erweichung und Sinterung; doch bleibt die Verbindung vollkommen undurchsichtig, bis sie um 150° weiter zusammensintert und um 190° unter Braunfärbung schmilzt; bei höherer Temperatur tritt merkliche Gasentwicklung auf. Die beobachteten Temperaturen sind nicht ganz konstant, was bei der Natur der nicht umkrystallisierten Substanz nicht sehr auffällig ist. Sie löst sich in der Kälte ziemlich leicht in Eisessig oder Aceton, weniger in Alkohol, ziemlich schwer in Äther.

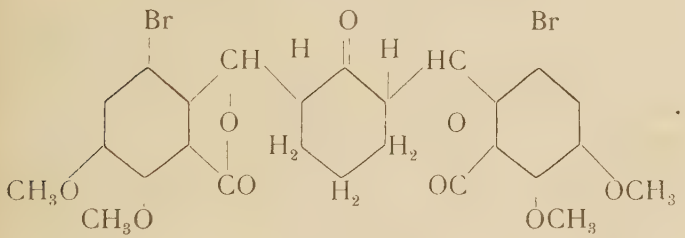
0,1800 g Substanz (im Platinschiffchen verbrannt) gaben
0,3188 g Kohlendioxyd und
0,0628 g Wasser.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_9Br_2$:	Gefunden:
C 48,75 %	48,28 %
H 3,75 %	3,88 %

Die Analyse beweist, daß ein Körper von der Zusammensetzung einer ungesättigten Säure vorliegt, nicht etwa ein aldolartiges Produkt. Die Anwesenheit eines Bromatoms neben der Aldehydogruppe hat also die Reaktion der Bromopiansäure in diesem Falle nicht geändert, während öfters beobachtet worden ist, daß Brom- oder Nitroopiansäure [1] sich etwas anders verhalten können als die Opiansäure selbst.

Der vorliegende Körper ist in kalter verdünnter Ammoniaklösung beim Schütteln löslich, wenn auch nicht ganz klar ; offenbar ist schon beim Trockenen eine geringe Umwandlung in das isomere Lacton eingetreten.

2,6-Bis-brommekonyl-cyclohexanon,



Die oben beschriebene rohe Säure (2,5 g) wurde aus einer möglichst geringen Menge heißen Eisessigs umkrystallisiert, woraus sie sich in mikroskopischen, farblosen, zu dichten Aggregaten vereinigten Prismen ausschied, welche im Vakuum über Natronkalk getrocknet wurden. Sie beginnen um 180° herum zu erweichen, schmelzen jedoch erst bei 226° klar. Die Ausbeute betrug kaum 1 g.

I. 0,1796 g Substanz gaben
0,3204 g Kohlendioxyd und
0,0656 g Wasser.

[1] Vergl. S. 63.

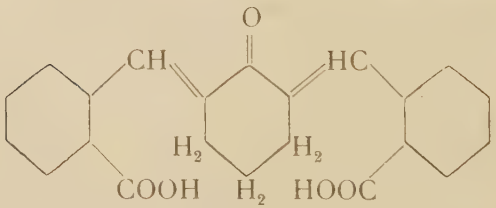
II. 0,1800 g Substanz gaben (nach Carius) 0,1054 g Silberbromid.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_9Br_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C 48,75 %	48,65 %	—
H 3,75 %	4,05 %	—
Br 25,00 %	—	24,91 %

Den Analysen zufolge ist die Verbindung mit der ungesättigten Säure isomer, aus der sie erhalten wurde. Daß in ihr das erwartete Lacton vorliegt, zeigt ihr Verhalten gegen Sodalösung, in der sie unlöslich ist, und gegen verdünnte Kalilauge, von der sie in der Siedehitze langsam aufgenommen wird. Das Lacton ist ziemlich schwer löslich in kochendem Eisessig, anscheinend noch schwerer in Aceton; aus der Lösung in letzterem krystallisiert es auf Wasserzusatz in mikroskopischen, sternförmig angeordneten Prismen. Fast unlöslich ist es in kochendem absolutem Alkohol.

Kondensation von o-Phthalaldehydsäure mit Cyclohexanon:

2,6-Bis-(o-carboxybenzyliden-)cyclohexanon,



3 g o-Phthalaldehydsäure (2 Moleküle) wurden zunächst mit 5 ccm Wasser verrieben und hierauf in 5–8 ccm 20 %-iger Natronlauge in der Kälte gelöst. Zu

dieser Lösung setzte man eine Mischung von 1 g Cyclohexanon (1 Molekül) mit 5 ccm absolutem Alkohol unter Umschütteln hinzu, wobei kaum merkliche Erwärmung auftrat. Das goldgelbe Reaktionsgemisch wurde nach kurzem Stehen nochmals mit 5 ccm 20 %-iger Natronlauge versetzt und allmählich unter Umschütteln auf 55°–60° erwärmt, um die Reaktion zu beschleunigen. Die Lösung färbte sich dabei nach und nach etwas dunkler gelb bis orange. Sie wurde nun gut verschlossen 2 Tage sich selbst überlassen, wobei sich das Natriumsalz des Kondensationsproduktes in gelblichen, glänzenden, mit bloßem Auge erkennbaren Täfelchen ausschied. Das Salz wurde gut abgesaugt und in viel Wasser gelöst, worin es schon in der Kälte ziemlich leicht löslich ist. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet sich die freie Säure in hellgelblichen, in kaltem Wasser so gut wie unlöslichen Flocken aus. Sie wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet. Die durchschnittliche Ausbeute betrug 3–3,5 g (75 %–90 % der theoretisch möglichen Menge). Das Produkt erweicht ganz wenig um 80° ; die porzellanartig gewordene Masse schmilzt nicht ganz scharf bei 200°–202°, zeigt dann also den Schmelzpunkt des isomeren Lactons (204°–205° — siehe S. 33).

Leider ließ sich auch diese Säure nicht unverändert umkrystallisieren. Stets entstanden dabei, wie bei der entsprechenden Säure aus Opiansäure, mehr oder minder große Mengen des isomeren, weißen Lactons. Auf eine Analyse der Rohsäure wurde verzichtet. Sie zeigt beim Erhitzen ein ähnliches Verhalten wie der analoge Opiansäureabkömmling, indem sie sich nämlich zu dem isomeren Lacton umlagert. Wird eine Probe der Säure für sich im Schwefelsäurebad erhitzt, so entfärbt sie sich allmählich von etwa 80° an,

bis sie zwischen 130°–140° fast weiß geworden ist, ohne jedoch auch nur ein wenig zu schmelzen. Sie wurde noch bis auf 160° erhitzt und auf dieser Temperatur einige Minuten gelassen. Die Substanz war beim Zerreiben in kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung nur zu einem ganz geringen Teile löslich, während die aus dem Natriumsalz gefällte Säure sich dabei schon in der Kälte löst. Der unlösliche Teil zeigte ohne Zwischenerscheinungen nach kurz vorherigem Erweichen den Schmelzpunkt 203°–205°, somit den des isomeren Lactons (vergl. Seite 33).

Dinatriumsalz.

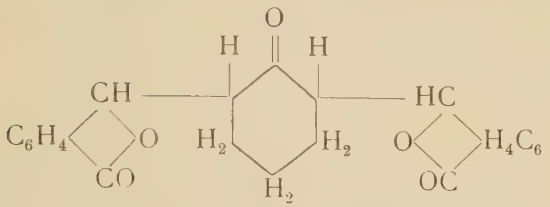
An Stelle der sehr veränderlichen freien Säure wurde hier ihr oben (S. 31) erwähntes, zweimal aus Wasser umkrystallisiertes Natriumsalz analysiert, nachdem es im Vakuum über Natronkalk getrocknet worden war.

0,2060 g Substanz gaben
0,0712 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_5Na_2$:	Gefunden:
Na 11,33 %	11,19 %

Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich mit schwach gelber Farbe, in Alkohol so gut wie unlöslich. In Eisessig löst es sich beim Erwärmen zuerst mit hellgelber Farbe, die aber alsbald verschwindet; aus der nunmehr farblosen Lösung fällt auf Zusatz von viel Wasser das entsprechende Lacton in weißen Flocken aus.

2,6-Di-α-phthalyl-cyclohexanon,



3 g der aus dem oben beschriebenen Natriumsalz durch Zusatz von kalter, verdünnter Salzsäure frei gemachten rohen Säure wurden nun zur Umlagerung in das isomere Lacton in einer möglichst geringen Menge heißen Eisessigs gelöst und mit heißem Wasser tropfenweise bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich bald mikroskopische, farblose, zu Aggregaten vereinigte Täfelchen ausschieden. Sie wurden aus Eisessig umkrystallisiert, in dem sie in der Hitze ziemlich leicht löslich sind, und erst über Natronkalk im Vakuum, hernach bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, worauf das Produkt schneeweiß erschien. Die Ausbeute betrug jetzt knapp ein Gramm. Das Lacton schmilzt bei 204°–205° unter vorherigem Erweichen und geringer Gelbfärbung; bei höherer Temperatur (bei etwa 240°) findet merkliche Gasentwicklung statt.

Es ist in Chloroform schon bei Zimmertemperatur ziemlich leicht löslich, schwer dagegen in kochendem Benzol, noch weniger in kochendem Alkohol. Beim Erwärmen mit verdünnter Sodalösung geht das Lacton nicht in Lösung, dagegen wird es von stark verdünnter Kalilauge beim Kochen aufgenommen.

0,1624 g Substanz gaben
0,4356 g Kohlendioxyd und
0,0746 g Wasser.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_5$:	Gefunden :
C 72,92 %	73,15 %
H 4,97 %	5,11 %

Kondensation von Opiansäure mit inaktivem o-Methyl-cyclohexanon:

Diopianyliden-o-methyl-cyclohexanon,

$$C_7H_8O(C_{10}H_{10}O_4)_2 \quad .$$

Wird zu einer Lösung von 4,2 g Opiansäure (2 Moleküle) in etwa 5 ccm 20 %-iger Natronlauge eine Lösung von 1,2 g inaktivem o-Methylcyclohexanon (1 Molekül) in 4 ccm absolutem Alkohol hinzugegeben, so färbt sich die Mischung goldgelb. Dieselbe wurde nach weiterem Zusatz von etwa 15 ccm Natronlauge vorsichtig bis auf 55°–60° erwärmt und hierauf 8 Tage lang unter öfterem Umschütteln verkorkt stehen gelassen. Aus dem nunmehr dunkelgelb bis rötlich gefärbten Reaktionsgemisch wurde nach dem Verdünnen mit Wasser die freie Säure mittels verdünnter Salzsäure in gelben Flocken gefällt. Die Ausbeute betrug 2–2,5 g. Das Produkt konnte leider nicht krystallisiert erhalten werden und wurde deshalb zur weitern Reinigung noch zwei Mal in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt und endlich im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es sintert zwischen 70° und 80° zusammen und zersetzt sich unter Aufschwellen bei etwa 108°; es ist leicht löslich in Alkohol oder Chloroform von Zimmertemperatur, ziemlich schwer dagegen in kaltem Benzol.

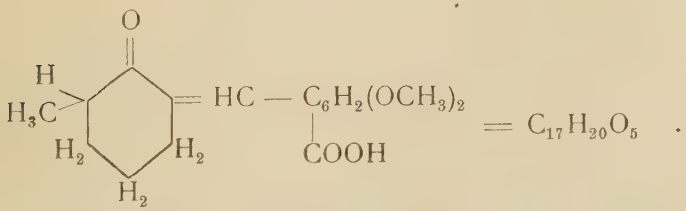
0,1878 g Substanz (im Platinschiffchen verbrannt) gaben
0,4464 g Kohlendioxyd und
0,0996 g Wasser.

Berechnet für $C_{27}H_{28}O_9$:	Gefunden:
C 65,32 %	64,80 %
H 5,65 %	5,86 %

Die Kohlenstoffzahl ist zwar nicht sehr befriedigend, erscheint aber für einen nicht umkrystallisierten Körper annehmbar. Die Analyse läßt keinen Zweifel übrig, daß ein Körper vorliegt, der aus 2 Molekülen Opiansäure und einem Molekül o-Methylcyclohexanon nach folgender Gleichung entstanden ist.

$$2\,C_{10}H_{10}O_5 + C_7H_{12}O = C_{27}H_{28}O_9 + 2\,H_2O \ .$$

Dieser Befund ist außerordentlich überraschend, da zu erwarten war, daß nur ein Molekül Opiansäure in Reaktion treten würde und zwar mit der Methylengruppe in Orthostellung zum Carbonyl des o-Methylcyclohexanons unter Bildung einer Verbindung von der Formel

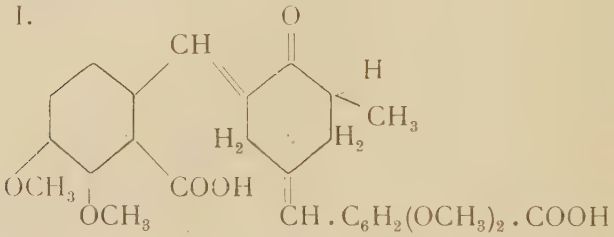


Letztere Formel würde aber 67,11 % Kohlenstoff und 6,58 % Wasserstoff erfordern. Man könnte nun einwenden, daß die obige Analyse, weil mit einem

nicht umkrystallisierten Produkt ausgeführt, die letztere Formel nicht ausschlösse ; allein dieser Annahme widerspricht die Analyse des Natriumsalzes aus dem gleich zu besprechenden, offenbar analogen Kondensationsprodukte der o-Phthalaldehydsäure mit o-Methylcyclohexanon. Dieses gut krystallisierte Natriumsalz enthält nämlich zwei Atome Natrium, leitet sich also von einer zweibasischen Säure ab.

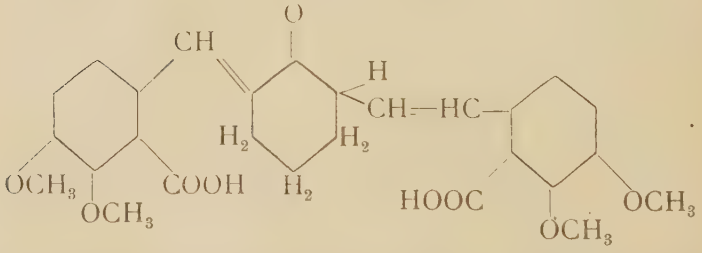
Die Formel $C_{27}H_{28}O_9$ für den Opiansäureabkömmling erscheint daher einigermaßen gesichert ; fraglich aber bleibt bis auf Weiteres, in welche Stelle des o-Methylcyclohexanonrestes das zweite Opiansäuremolekül eingegriffen hat. Es kommen in erster Linie die beiden folgenden Formeln in Betracht :

I.



,

II.



.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten steht noch aus. Die Formel I. entspricht der des Dibenzyliden-menthenons von Wallach und Steindorff (S. 14).

Die Verbindung aus o-Methylcyclohexanon und Benzaldehyd ist zwar bekannt [1]: Wallach beschreibt sie als hellgelbes Öl und nennt sie « jedenfalls die Monobenzylidenverbindung ». Eine Analyse davon ist aber, so viel ich weiß, bisher nicht veröffentlicht worden.

Der vorliegende Diopianylidenkörper ist eine ungesättigte Säure, die in kalter Natriumbicarbonatlösung (bis auf eine ganz geringe Trübung) leicht löslich ist und zugesetzte Kaliumpermanganatlösung in der Kälte augenblicklich reduziert. Es wäre erwünscht gewesen, das zugehörige Dinatriumsalz zu analysieren; jedoch konnte es leider in diesem Falle nicht isoliert werden.

Weitere Untersuchungen über diese Säure sind in Aussicht genommen, da sich nachträglich begründete Zweifel an der Reinheit des verwendeten o-Methylcyclohexanons eingestellt haben. (Vergl. S. 39.)

Kondensation von o-Phthalaldehydsäure mit o-Methylcyclohexanon:

Bis-(o′-carboxybenzyliden-)o-methyl-cyclohexanon,

$$\left(C_6H_4\begin{cases}CH\\COOH\end{cases}\right)_2 C_7H_8O \quad .$$

Zu einer noch warmen, möglichst konzentrierten wässerigen Lösung von 3 g o-Phthalaldehydsäure (2 Moleküle) wurde eine Mischung von 1,2 g o-Methylcyclohexanon (1 Molekül) mit 4 ccm absolutem Alkohol hinzugegeben. Auf allmählichen Zusatz von 20 ccm 20 %-iger Natronlauge trat Gelbfärbung ein. Aus dem verkorkten Reaktionsgemisch krystallisiert innert acht Tagen ein Natriumsalz in hellgelben, mit

[1] Ann. d. Chem. **346**, 250 (1906).

bloßem Auge erkennbaren, rechteckförmigen Täfelchen. Wurden diese abgesaugt, in viel kaltem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, so fiel die freie Säure in hellgelben Flocken aus. Die Ausbeute betrug 1–1,5 g. Leider gelang es auch in diesem Falle nicht, die Säure rein zu erhalten. Mehrfach abgeänderte Krystallisationsversuche lieferten stets Produkte, die neben der gelben Säure mehr oder weniger erhebliche Mengen des farblosen, isomeren Lactons enthielten, daher auch in verdünnter Sodalösung nicht vollständig löslich waren. Dagegen gelang es hier, das der Säure entsprechende, oben erwähnte Natriumsalz rein zu erhalten.

Dinatriumsalz.

Das bei der Kondensation erhaltene Natriumsalz wurde aus Wasser umkrystallisiert, mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1844 g Substanz gaben
0,0624 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_5Na_2$:	Gefunden:
Na 10,95 %	10,95 %

Das Salz ist in Wasser schon in der Kälte mit hellgelber Farbe ziemlich leicht löslich, so gut wie unlöslich in Alkohol.

Diese Analyse beweist unzweideutig, daß eine Dicarbonsäure vorlag, über deren nähere Konstitution allerdings dieselben Zweifel bestehen, wie sie Seite 36 bezüglich des Opiansäurederivates dargelegt worden sind (Vergl. auch S. 39).

Bei Versuchen, die dem Natriumsalz entsprechende rohe Säure zunächst aus Alkohol, dann aus Eisessig umzukrystallisieren, ging sie in ein farbloses Produkt über, welches dicht beisammenstehende Täfelchen bildete, die bei 199° erweichten und bei 202°–203° schmolzen. Sie sind in kochendem Eisessig ziemlich löslich, auffallend schwer dagegen in Benzol oder absolutem Alkohol selbst in der Siedehitze. Die Verbindung erweist sich als ein Lacton, das sich in Sodalösung erst bei längerem Kochen löst. Es wurde in so kleiner Menge erhalten (0,1 g aus etwa 1,5 g Rohsäure), daß eine nähere Untersuchung bis jetzt unterbleiben mußte.

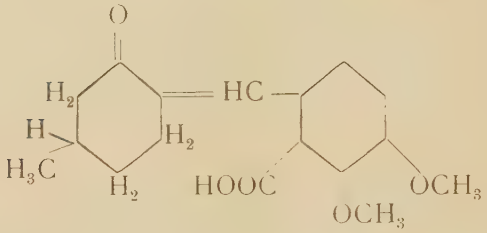
Diese geringe Ausbeute legte die Frage nahe, ob der Körper wirklich durch Umlagerung der ungesättigten Säure aus o-Methylcyclohexanon entstanden sei, oder ob er nicht etwa aus Hexanon stamme, das dem käuflichen o-Methylhexanon beigemengt gewesen wäre. In letzterem Falle müßte das vorliegende Lacton mit dem auf Seite 33 beschriebenen identisch sein. — In der Tat stimmen die Eigenschaften beider Lactone gut überein und ein Gemisch derselben wies keine Schmelzpunktserniedrigung auf. Damit wird ihre Identität höchst wahrscheinlich und eine Neudarstellung der beiden letztbeschriebenen Säuren (S 34 und 38) notwendig, natürlich unter Verwendung von reinem o-Methylcyclohexanon.

Eine Methode zur Gewinnung eines solchen hat Wallach in seiner auf S. 15–16 besprochenen, mir leider zu spät bekannt gewordenen Arbeit angegeben, nachdem auch er beobachtet hatte, daß sein o-Methylcyclohexanon (bezogen, wie das meinige, von der Firma Poulenc Frères in Paris) mit Hexanon — etwa 5 % — verunreinigt war.

Die oben angedeuteten Kontrollversuche werden im hiesigen Laboratorium ausgeführt werden.

Kondensation von Opiansäure mit inaktivem m-Methyl-cyclohexanon:

2-Opianyliden-5-methylcyclohexanon,



2,1 g Opiansäure (1 Molekül), die zuvor mit 5 ccm Wasser angefeuchtet worden waren, wurden in etwa 5 ccm 20 %-iger Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g frisch destilliertem inaktivem m-Methylcyclohexanon (1 Molekül) in 4 ccm absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur unter Umschütteln versetzt, wobei sich das Ganze klar gelb färbte. Eine merkliche Erwärmung war nicht eingetreten. Nun wurden noch etwa 15 ccm 20 %-iger Natronlauge unter Umschütteln hinzugegeben, was die Abscheidung einer rötlichbraun gefärbten Ölschicht zur Folge hatte. Sie verschwand nicht trotz häufigem Schütteln, sondern es bildete sich in ihr ein schmutzig gelber, schmieriger, zum Teil flockiger Körper (das Natriumsalz des Kondensationsproduktes), welcher nicht in festem Zustande zu erhalten war. Das Ganze wurde nun bis auf 50°–55° langsam und unter Umschütteln erwärmt und hierauf verkorkt unter öfterem Durch-

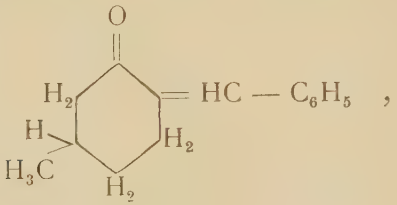
schütteln sich selbst überlassen. Die Ölschicht färbte sich hierbei allmählich schmutzigbraun. Nach 8 Tagen wurde kaltes Wasser hinzugegeben; es entstand eine klare, gelbe Lösung, und auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fiel die freie Säure in gelblichen Flocken aus, die auf porösem Ton getrocknet wurden. Auch hier gelang es nicht, das Produkt einheitlich krystallisiert zu erhalten. Es wurde, um es einigermaßen zu reinigen, mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, wobei ein Teil der Substanz in Lösung ging, während der Rest, eine halbfeste, schmutzig gelbe Masse, beim Auswaschen mit kaltem Wasser sofort erstarrte. Nach dem Trocknen auf porösem Ton wurde sie zwei Mal aus heißem Toluol durch Zusatz von viel Ligroin gefällt und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,3 g. Der so gereinigte Körper schwillt auf bei 142°, ohne jedoch zu schmelzen, sondern schmilzt erst um 160°. Er ist bei Zimmertemperatur in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, leicht auch in Benzol, dagegen in Äther selbst in der Siedehitze schwer löslich, in Ligroin so gut wie unlöslich.

0,2010 g Substanz gaben
0,4928 g Kohlendioxyd und
0,1232 g Wasser.

Berechnet für $C_{17}H_{20}O_5$:	Gefunden:
C 67,11 %	66,87 %
H 6,58 %	6,81 %

Die Analyse läßt erkennen, daß in diesem Falle nur ein Molekül Opiansäure auf das Methyl-cyclohexanon eingewirkt hat. Das Reaktionsprodukt ist eine ungesättigte Säure, da es in verdünnter Natrium-

bicarbonatlösung schon in der Kälte mit schwachgelber Farbe leicht löslich ist und durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur augenblicklich oxydiert wird. Daß der Opiansäurerest in eine Orthostellung zum Carbonyl, und zwar in die Parastellung zum Methyl des m-Methylcyclohexanons eingegriffen hat, ist ohne Weiteres anzunehmen und überdies für das entsprechende Benzylidenprodukt,



von Tétry [1] bewiesen worden.

Bei Anwendung von zwei Molekülen Benzaldehyd kann man aus dem gleichen m-Methylcyclohexanon auch eine Dibenzylidenverbindung [2] erhalten.

Ein analoges Diopianylidenderivat scheint sich auch zu bilden ; doch konnte ich es nicht mehr näher untersuchen, was gelegentlich von anderer Seite nachgeholt werden soll.

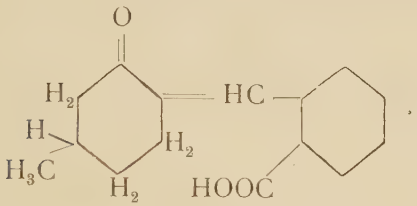
Selbstredend wurde auch versucht, die oben beschriebene ungesättigte Säure in das isomere Lacton umzulagern ; es wurden indessen hierbei bisher nur ölige Körper erhalten, deren Charakterisierung nicht gelang.

[1] Bull. d. Soc. Chim. (3) **27,** 305 (1902).

[2] Wallach, Ber. d. D. chem. Ges. **29,** 1597 (1896), sowie Einhorn und Ehret, Ann. d. Chem. **295,** 182 (1897). Über ein Nebenprodukt vergl. Tétry, a. a. O.

Kondensation
von o-Phthalaldehydsäure mit m-Methyl-cyclohexanon:

2-(o-Carboxy-benzyliden-)5-methyl-cyclohexanon,



Wie zu erwarten, reagiert die o-Phthalaldehydsäure ganz ähnlich der Opiansäure auf m-Methylcyclohexanon. 1,5 g der Säure (1 Molekül) wurden in einer möglichst geringen Menge heißen Wassers gelöst und die auf 35°–40° abgekühlte Lösung mit einer Mischung von 1,2 g (1 Molekül) frisch destilliertem m-Methylcyclohexanon und 4 ccm absolutem Alkohol versetzt. Auf allmählichen Zusatz von 15–20 ccm 20 %-iger Natronlauge färbte sich die anfangs farblose Lösung nach und nach gelb unter Trübung. Es bildete sich auch hier eine dunkler gefärbte Ölschicht. Nun wurde das Ganze bis auf 55° erhitzt, nach dem Erkalten verkorkt und acht Tage unter häufigem Umschütteln sich selbst überlassen. Dabei färbte sich die Ölschicht noch dunkler und zwar rötlich-braun. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der stark mit Wasser verdünnten, alkalischen Lösung wurde die freie Carbonsäure in weißlich-gelblichen Flocken erhalten, die auf porösem Ton getrocknet wurden. Auch sie konnten leider nicht krystallisiert erhalten werden. Zur Reinigung wurde das abfiltrierte Produkt mit viel Wasser bis zum Sieden erhitzt, wobei es sich zusammen-

ballte und an den Wänden des Gefäßes harzig anklebte, jedoch bei dem Behandeln mit kaltem Wasser sich von ihnen ablöste und erstarrte. Es wurde in verdünntem Ammoniakwasser unter gelindem Erwärmen gelöst, mit Salzsäure wiederausgefällt, getrocknet und aus heißem Benzol mittelst Ligroin umgefällt. So gereinigt, wog das vakuumtrockene Produkt 1 g. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen schwillt die Substanz schaumig auf, ohne klar zu schmelzen; die Temperatur dieses Aufschwellens ist wechselnd und höchst wahrscheinlich abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens und davon, ob die Substanz frisch dargestellt ist oder nicht. Einmal begann dieses schäumige Aufsteigen zum Beispiel bei 132°, ein andermal erst bei 153°. Der Körper ist in Alkohol und Eisessig leicht, weniger in Äther löslich; von siedendem Benzol wird er ziemlich leicht aufgenommen, in Ligroin ist er so gut wie unlöslich.

0,1908 g Substanz gaben (im Platinschiffchen verbrannt)
0,5146 g Kohlendioxyd und
0,1192 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C 73,77 %	73,53 %
H 6,56 %	6,92 %

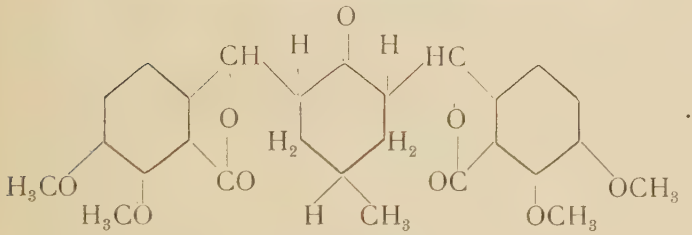
Die Analyse entspricht der Zusammensetzung der erwarteten Säure. Dieselbe ist in Natriumbicarbonatlösung beim Schütteln schon in der Kälte löslich, sie löst sich auch in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit orange-gelblicher Farbe. Die alkalische Lösung reduziert verdünnte Kaliumpermangatlösung

schon in der Kälte. Die Konstitution der Säure entspricht ohne Zweifel der des vorher beschriebenen Opiansäurederivates.

Versuche, die Säure in ein Lacton umzulagern, hatten bisher keinen Erfolg.

Kondensation von Opiansäure mit p-Methylcyclohexanon:

2,6-Dimekonyl-4-methyl-cyclohexanon,



Die Kondensation von Opiansäure mit p-Methylcyclohexanon wurde genau so durchgeführt wie die entsprechende mit dem m-Methylkörper (Seite 40). Aus der goldgelben, klaren Lösung fielen während mehrtägigem Stehen gelbe, zu dichten Aggregaten vereinigte Prismen aus, das Natriumsalz der entstandenen Säure. Es wurde abgesaugt, in kaltem Wasser gelöst und in die freie Säure übergeführt, die in gelben Flocken mit einer Ausbeute von 3,6 4 g erhalten wurde.

Da auch diese Säure sich nicht reinigen ließ, wurde sie ohne Weiteres in das Lacton übergeführt durch Auflösen in siedendem Eisessig, aus dem beim Erkalten mikroskopische, farblose Prismen ausfielen, leider nur in einer Menge von etwa 0,3 g. Sie wurden im Vakuum und dann bei 115° getrocknet. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, beginnen sie um 180° zu erweichen,

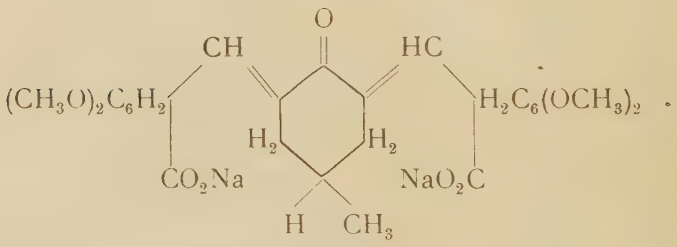
sind aber erst bei 195°–196° klar geschmolzen. Die Verbindung ist leicht löslich in kochendem Chloroform, sehr schwer in siedendem Benzol oder Alkohol.

0,1772 g Substanz (im Platinschiffchen verbrannt) gaben
0,4242 g Kohlendioxyd und
0,0910 g Wasser.

Berechnet für $C_{27}H_{28}O_9$:	Gefunden :
C 65,32 %	C 65,29 %
H 5,65 %	H 5,70 %

Als Lacton ist das Produkt in kochender Sodalösung sehr schwer löslich.

Dinatriumsalz,



Das oben erwähnte Natriumsalz wurde aus einer möglichst geringen Menge heißen Wassers umkrystallisiert.

I. 0,1452 g Substanz gaben
0,0382 g Natriumsulfat.

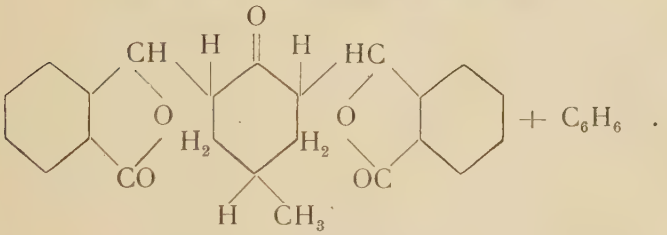
II. 0,1650 g Substanz gaben
0,0426 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{27}H_{26}O_9Na_2$:	Gefunden :	
	I.	II.
Na 8,52 %	8,54 %	8,36 %

Es ist leicht löslich in kaltem Wasser mit gelber, einen Stich ins Grüne besitzenden Farbe, ebenso in heißem Alkohol.

Kondensation von o-Phthalaldehydsäure mit p-Methyl-cyclohexanon :

2,6-Diphthalyl-4-methyl-cyclohexanon,



Eine etwa 50° warme Lösung von 3 g o-Phthalaldehydsäure (2 Moleküle) wurden mit einer kalten Lösung von 1,2 g p-Methylcyclohexanon (1 Molekül) in 3 ccm absolutem Alkohol vereinigt. Die Mischung färbte sich auf Zusatz von 15–20 ccm 20 %-iger Natronlauge hellgelb. Das Ganze wurde verstopft etwa acht Tage unter häufigem Umschütteln sich selbst überlassen, worauf wieder das Natriumsalz des Kondensationsproduktes in gelblichen, mikroskopischen, wetzsteinähnlichen oder rhombenförmigen Täfelchen auskrystallisierte, die abgesaugt und in kaltem Wasser gelöst wurden. Aus der hellgelben Lösung wurde die freie Carbonsäure mittels verdünnter Salzsäure

in weißlichen bis gelblichen Flocken erhalten. Da sich zeigte, daß auch in diesem Falle eine Reindarstellung der Säure durch Krystallisation nicht möglich war, — sie lagerte sich dabei zum isomeren Lacton um, — wurde darauf verzichtet, die Säure zu fassen, sondern nur die Bildung des Lactons angestrebt. Zu diesem Zwecke wurden 2,4 g der rohen Säure aus heißem Benzol unter Zusatz von Eisessig umkrystallisiert. Es fallen aus dieser Lösung farblose, mit bloßem Auge erkennbare, lange Nadeln aus, die sich um 140° zersetzen unter Aufschwellen, ohne jedoch zu schmelzen. Die Zersetzung schreitet dann bis etwa 160° unter Gasentwicklung vor; ein scharfer Schmelzpunkt ist indessen nicht zu beobachten. Das Produkt ist in kaltem Eisessig ziemlich leicht löslich, ebenso in siedendem absolutem Alkohol, sehr schwer in kochendem Benzol.

Zur Analyse wurde der Körper kurze Zeit bei 80°–85° getrocknet.

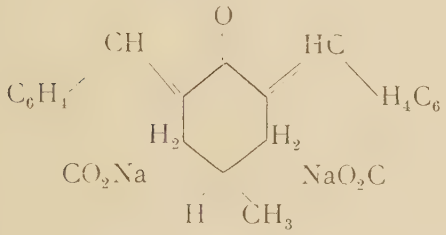
0,1840 g Substanz (im Platinschiffchen verbrannt) gaben
0,5146 g Kohlendioxyd und
0,0928 g Wasser.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_5 + C_6H_6$:	Gefunden:
C 76,65 %	76,25 %
H 5,72 %	5,60 %

Die Analyse deutet darauf hin, daß die Verbindung mit einem Molekül Benzol krystallisiert. Sie kann übrigens auch aus absolutem Alkohol auf Wasserzusatz in mikroskopischen, zu konzentrischen Büscheln vereinigten Nadeln erhalten werden und krystallisiert auch aus Eisessig + Wasser. Die beiden letztern Arten

von Krystallen konnten (aus Mangel an Zeit) noch nicht untersucht werden. Als Lacton löst sich der Körper in kochender Sodalösung nur allmählich.

Dinatriumsalz,



Das bei der obigen Kondensation erhaltene Natriumsalz wurde aus einer möglichst geringen Menge heißen Wassers umkrystallisiert und mit kaltem Alkohol ausgewaschen.

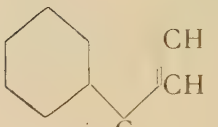
0,1920 g Substanz gaben
0,0640 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_5Na_2$:	Gefunden :
Na 10,95 %	10,80 %

Das Salz ist schon in kaltem Wasser leicht löslich mit schwach gelber Farbe, unlöslich dagegen in Alkohol.

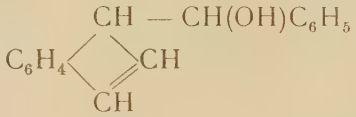
Kondensation von Opiansäure mit Inden:

α-Opianyliden-inden,

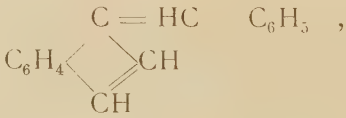


(1) CH — $C_6H_2(OCH_3)_2$ (3.4) . COOH (2) .

Im Jahre 1895 hat zuerst W. Marckwald [1] nachgewiesen, daß die Methylengruppe des Indens mit Benzaldehyd zu reagieren im Stande ist. Er glaubte, einen aldolartigen Körper von der Formel



erhalten zu haben. Doch wies später J. Thiele [2] nach, daß das Produkt die Formel $C_{23}H_{18}O$ besäße und aufgefaßt werden könne als Additionsprodukt von Benzaldehyd an Benzylideninden. Auch gelang es Thiele durch Abänderung der Reaktionsbedingungen, das Benzylideninden selbst,



aus Benzaldehyd und Inden in allerdings mangelhafter Ausbeute herzustellen, wobei er sich des methylalko-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 1501 (1895).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 3395 (1900).

holischen Kalis als Kondensationsmittel bediente. Dasselbe Reagenz bewährte sich auch bei der Paarung von Opiansäure mit Inden.

3,62 g Opiansäure wurden in einer möglichst geringen Menge heißen Methylalkohols gelöst und die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung mit der äquimolekularen Menge (2 g) käuflichem Inden unter Umschütteln versetzt, wobei sich das Gemisch sofort weißlich trübte unter geringer Abscheidung eines flockigen, weißlichen Niederschlages, der sich wieder löste, als 30 ccm methylalkoholisches Kali (5 g Kaliumhydroxyd enthaltend) unter Umschütteln allmählich hinzugesetzt wurden. Aus der sich zunächst schmutziggelb, dann dunkelbraun färbenden Lösung krystallisierten bei achttägigem Stehen (im verschlossenen Kölbchen) intensiv gelb gefärbte, mit bloßem Auge erkennbare, dreieckige Täfelchen aus, das Kaliumsalz der entstandenen Säure. Die Lösung wurde nun im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stark eingeengt, wobei sich das Kaliumsalz in großer Menge ausschied. Es wurde abfiltriert, in ziemlich viel Wasser unter ganz gelindem Erwärmen gelöst und mittels verdünnter Salzsäure in die freie Säure übergeführt, die in gelben Flocken ausfiel. Diese krystallisierte aus einer möglichst geringen Menge heißen, 96 %-igen Alkohols in glänzenden, gelben, sich durchkreuzenden, rhombenförmigen Täfelchen, welche, über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, in einer Ausbeute von 1,2–1,3 g erhalten wurden. Sie schmelzen zwischen 171°–174°, erweichen jedoch schon von ungefähr 159° an ; die Schmelze ist hellbraun gefärbt ; bei etwa 220° tritt merkliche Gasentwicklung auf. Die Säure ist in der Siedehitze in Alkohol oder Eisessig leicht, in siedendem Äther dagegen ziemlich schwer

löslich. Sie kann auch aus Eisessig nach Zusatz von wenig Wasser oder aus Benzol-Ligroin in gelben Täfelchen krystallisiert erhalten werden.

Sie lieferten, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und im Platinschiffchen verbrannt, folgende Zahlen:

0,1926 g Substanz gaben
0,5212 g Kohlendioxyd und
0,0964 g Wasser.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C 74,02 %	73,80 %
H 5,19 %	5,55 %

Die Zusammensetzung entspricht also der erwarteten, ungesättigten Säure von der Formel der Überschrift.

Die Substanz löst sich auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in verdünnter, kalter Natriumbicarbonatlösung beim Schütteln vollständig klar auf; die Lösung des gebildeten Natriumsalzes reduziert zugesetzte, verdünnte Kaliumpermanganatlösung augenblicklich schon in der Kälte. Bemerkenswert ist die Beständigkeit dieser ungesättigten Säure, die, mit Eisessig kurze Zeit gekocht, sich nicht in das gesättigte Lacton umlagerte. Dieses ist bisher noch nicht erhalten worden.

Natriumsalz.

3 g der oben erwähnten (gelben) Rohsäure wurden in Natronlauge unter gelindem Erwärmen gelöst, das Natriumsalz durch Zusatz eines Überschusses von konzentrierter Lauge in glänzenden, gelben Täfelchen

ausgeschieden, aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

0,1936 g Substanz gaben.
0,0416 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_5Na$:	Gefunden :
Na 6,97 %	6,97 %

Es ist in Wasser schon in der Kälte ziemlich leicht löslich ; auch in Alkohol löst es sich.

Kondensation von Opiansäure mit Fluoren:

Opianylidenfluoren,

(1) CH . $C_6H_2(OCH_3)_2$ (3.4) . COOH (2) .

Da nach Beobachtungen von W. Wislicenus[1] sowie von J. Thiele und Henle[2] die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Fluoren ähnlich reaktionsfähig wie die im Inden sind, zum Beispiel auch mit Benzaldehyd reagieren, wurde nun versucht, auch o-Aldehydosäuren mit Fluoren zu kondensieren. Zunächst wurde die Opiansäure in Arbeit genommen.

2,1 g derselben (1 Molekül) wurden nach dem An-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 771 (1900).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 851 (1900) ; Ann. d. Chem. **347,** 296 (1906).

feuchten mit 4–5 ccm absolutem Alkohol in etwa 5 ccm Natriumäthylatlösung (1 g Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol enthaltend) gelöst und mit einer warmen Lösung von 1,70 g reinem Fluoren (1 Molekül) in einer möglichst geringen Menge absoluten Alkohols unter Umschütteln versetzt, wobei sich die Mischung stark gelb färbte. Nach allmählichem Zusatz von weiteren 10 ccm Natriumäthylatlösung wurde das Ganze 1–2 Minuten vorsichtig bis zum beginnenden Sieden erhitzt; dabei trat eine starke, gelb-grünliche Trübung ein. Das Gemisch wurde unter häufigem Umschütteln 2 Wochen gut verschlossen sich selbst überlassen. Die nunmehr rötlich-braune Lösung, aus der sich eine geringe Menge eines gelb gefärbten Produktes abgeschieden hatte, wurde beim Verdünnen mit viel kaltem Wasser gelatinös. Sie wurde filtriert und aus dem hellgelben Filtrat die entstandene Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in gelb gefärbten Flocken ausgefällt, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser auf porösem Ton getrocknet wurden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug gewöhnlich 0,8–1 g (22 %–28 % der theoretisch berechneten Menge). Nach zweimaligem Umkrystallisieren desselben aus einer möglichst geringen Menge heißen Eisessigs, worin es in der Hitze ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich ist, wurden nur noch 0,2–0,3 g reine Substanz erhalten in Form von mikroskopischen, orange gefärbten Täfelchen, die im Vakuum über Natronkalk getrocknet wurden. In diesem Zustande erweicht die Substanz stark bei 197°, vorher nur wenig, schmilzt aber erst klar bei 203°, die Schmelze ist bräunlich gefärbt; später, von ungefähr 215° an, beginnt eine geringe Gasentwicklung, die bei 245° stürmisch wird. Das Rohprodukt schmilzt noch weit weniger scharf

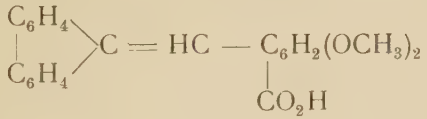
als die umkrystallisierte Substanz. Die reine Verbindung ist ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig mit gelber Farbe, die einen Stich ins Grüne aufweist, schwerer in heißem Alkohol, Chloroform oder Benzol, sozusagen unlöslich in Ligroin oder Wasser.

Der bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Körper führte bei der Verbrennung zu folgenden Zahlen:

0,1892 g Substanz gaben
0,5342 g Kohlendioxyd und
0,0882 g Wasser.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C 77,09 %	77,00 %
H 5,03 %	5,18 %

Die Analyse zeigt, daß je ein Molekül Opiansäure und Fluoren unter Austritt von einem Molekül Wasser in Reaktion getreten sind. Das Produkt ist eine ungesättigte, ausgesprochene Carbonsäure, sodaß die Formel



genügend gesichert erscheint.

Die Säure löst sich bei vorsichtigem Erwärmen in verdünnter Natriumbicarbonat-, besser in verdünnter Ammoniaklösung mit gelber Farbe. Die alkalische Lösung reduziert verdünnte Kaliumpermanganatlösung schon in der Kälte.

Kondensation von o-Phthalaldehydsäure mit Fluoren:

o-Carboxybenzyliden-fluoren,

$$^{(1)}\,CH.C_6H_4.COOH\,^{(2)}\quad.$$

Eine heiße, konzentrierte, absolut-alkoholische Lösung von 1,5 g o-Phthalaldehydsäure (1 Molekül) wurde mit einer ebensolchen Lösung von 1,7 g reinem Fluoren (1 Molekül) versetzt. Die farblose Mischung färbte sich auf allmählichen Zusatz von 15 ccm Natriumäthylatlösung (1 g Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst) gelb. Das Ganze wurde vorsichtig noch 1 Minute bis zum beginnenden Sieden erhitzt, worauf auch hier, ähnlich wie bei der Kondensation mit Opiansäure, eine gelbgrünliche Trübung eintrat. Das Gemisch wurde nach dem Erkalten verkorkt und unter öfterm Umschütteln 2 Wochen sich selbst überlassen, wobei es sich rötlichbraun färbte unter Abscheidung einer geringen Menge eines gelb gefärbten Niederschlages, der auf Zusatz von viel Wasser gallertartig und schwer filtrierbar wurde. Aus dem Filtrat schied sich die freie Säure auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in Form von gelben Flocken aus, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser auf porösem Ton getrocknet wurden. Das Produkt (0,8–1 g) wurde aus einer möglichst geringen Menge heißen Eisessigs zweimal umkrystallisiert, woraus es sich in Form von gelben, zu dichten Aggregaten vereinigten Nadeln ausschied, die zuerst im Vakuum über Natronkalk, hierauf

noch bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Auch hier wurde eine Ausbeute von nur 0,2 g erzielt. Die Verbindung schmilzt bei 224°–226° nach vorherigem starkem Erweichen. Die Schmelze ist bräunlichgelb gefärbt; bei höherer Temperatur tritt schwache Gasentwicklung auf. Der Körper ist in Eisessig in der Hitze ziemlich leicht löslich, ebenso in Alkohol, weniger in siedendem Benzol, in Äther schon in der Kälte ziemlich löslich.

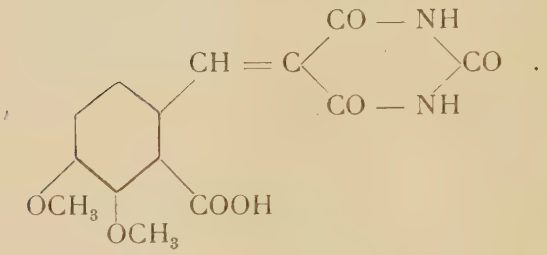
0,1668 g Substanz gaben (im Platinschiffchen verbrannt)
0,5176 g Kohlendioxyd und
0,0750 g Wasser.

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C 84,56 %	84,65 %
H 4,70 %	4,98 %

Die Analyse entspricht also der erwarteten Zusammensetzung der Säure, die in ihrem chemischen Verhalten dem vorstehend beschriebenen Opiansäurederivat vollständig analog ist.

Kondensation von Opiansäure mit Barbitursäure:

Opianylidenbarbitursäure,



Wie bereits in der Einleitung (S. 9) erwähnt, kondensieren sich die o-Aldehydosäuren, ähnlich den Aldehyden [1] selbst, sehr leicht mit Malonsäure [2]. Es war daher zu erwarten, daß sie auch mit dem Malonylharnstoff, der sogenannten Barbitursäure reagieren würden, von der Conrad und Reinbach [3] nachgewiesen haben, daß sie sich mit cyclischen Aldehyden ganz besonders leicht vereinigt, sogar ohne Zusatz eines Kondensationsmittel. Bei den in dieser Absicht angestellten Versuchen war noch in Erwägung zu ziehen, daß die Aldehydosäuren auch auf Harnstoff reagieren, wie Bistrzycki [4] bereits vor längerer Zeit nachgewiesen hat.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen,

[1] Claisen, Ber. d. D. chem. Ges. **14,** 348 (1881), und Conrad, ebenda, S. 620.

[2] Liebermann und Kleemann, Ber. d. D. chem. Ges. **19,** 2289 (1886).

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 1389 (1901).

[4] Ber. d. D. chem. Ges. **21,** 2522 (1888).

daß der Harnstoffrest der Barbitursäure unter den gewählten Bedingungen mit o-Aldehydosäuren nicht reagiert, wohl aber die Methylengruppe des Malonsäurerestes.

2,1 g Opiansäure (1 Molekül) und 1,65 g Barbitursäure (1 Molekül) wurden jede für sich in möglichst geringen Mengen siedend heißen Wassers gelöst und die farblosen Lösungen nach dem Abkühlen auf etwa 60° unter Umschütteln miteinander vereinigt. Aus der filtrierten, gelb gefärbten Mischung fiel bald ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Das Ganze wurde zur Vervollständigung der Reaktion auf dem siedenden Wasserbad $^3/_4$ Stunden erwärmt und hierauf über Nacht stehen gelassen. Das ausgeschiedene krystallisierte Produkt (2,8 g) wurde nun abfiltriert, mit heißem und kaltem Wasser ausgewaschen, auf porösem Ton getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert, woraus es in Form von mikroskopischen, farblosen Prismen ausfiel. Sie wurden erst im Vakuumexsiccator über Natronkalk, dann im Trockenschrank bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Beim Erhitzen färben sie sich von etwa 215° an etwas gelblich und zersetzen sich unter Gasentwicklung und Braunfärbung bei ungefähr 250°. Dieser Punkt ist nicht ganz scharf anzugeben, weil die Zersetzung nicht momentan durch die ganze Masse erfolgt. Das umkrystallisierte Produkt ist in der Siedehitze in Eisessig mit grünlich-gelber Farbe ziemlich schwer löslich, anscheinend noch etwas schwerer in kochendem Wasser und zwar mit gelblicher Farbe ; von kochendem Alkohol wird es nur in sehr geringem Maße aufgenommen, während es in Benzol so gut wie unlöslich ist. Es läßt sich auch aus absolutem Alkohol schön umkrystallisieren.

I. 0,1882 g Substanz gaben
0,3642 g Kohlendioxyd und
0,0680 g Wasser.

II. 0,1754 g Substanz lieferten
14,2 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 709 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_7N_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	52,50 %	52,77 %	—
H	3,75 %	3,98 %	—
N	8,75 %	—	8,79 %

Die Analysenzahlen stimmen auf das erwartete Kondensationsprodukt von der in der Überschrift angegebenen Formel. Daß wirklich eine ungesättigte Säure vorliegt, ergibt sich daraus, daß die Verbindung schon in der Kälte von verdünnter Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und in dieser Lösung von Kaliumpermanganat augenblicklich reduziert wird. Die gewünschte Kondensation war auch in diesem Falle ohne Zusatz eines Kondensationsmittels eingetreten.

Die Opianylidenbarbitursäure verhält sich gegenüber kochender 10 %-iger Natronlauge ähnlich, wie die Benzalbarbitursäure, von welcher Conrad und Reinbach[1] angeben, daß sie (sogar schon in der Kälte) durch Natronlauge unter Abspaltung von Benzaldehyd zersetzt wird. Das Opianylidenprodukt ergibt dementsprechend Opiansäure, die durch ihren Schmelzpunkt, ihre Krystallform und ihre Löslichkeitsverhältnisse identifiziert wurde. Dagegen erwies es sich als

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 1340 (1901).

beständig, als seine (gelbe) Lösung in konzentrierter Salzsäure einige Zeit sich selbst überlassen wurde; es schied sich beim Stehen unverändert wieder aus.

Versuche, an die Opianylidenbarbitursäure Brom zu addieren, die mehrfach abgeändert wurden, lieferten leider keine einheitlichen Produkte.

Auch mißlang ein Versuch, die Säure durch Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig zu reduzieren, während Conrad und Reinbach auf diesem Wege von der Benzal- zur Benzyl-barbitursäure gelangten.

Calciumsalz,

$$C_{14}H_{10}O_7N_2Ca + 5\,(?)\,H_2O \quad .$$

Eine heiße Lösung von gepulverter Opianylidenbarbitursäure in etwa 50 ccm Wasser wurde mit aufgeschlämmtem, reinem Calciumcarbonat im Überschuß versetzt und im siedenden Wasserbade etwa dreiviertel Stunden erhitzt unter häufigem tüchtigem Umrühren. Die weiße, trübe Mischung wurde nun filtriert und das Filtrat auf dem siedenden Wasserbade bis zur eben beginnenden Krystallisation eingeengt. Beim Erkalten fielen ganz hellgelb gefärbte, mikroskopische, zu dichten, kugeligen Büscheln vereinigte Nadeln aus, die aus einer möglichst geringen Menge heißen Wassers umkrystallisiert wurden; das frisch ausgeschiedene, noch feuchte Salz löst sich darin leicht, während es nach dem Trocknen in Wasser schwer löslich wird.

I. 0,4084 g lufttrockene Substanz verloren bei 170°
0,0828 g Wasser.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_7N_2Ca + 5$ aq :	Gefunden :
H_2O 20,09 %	20,27 %

Diese Probe zeigte erst Gewichtskonstanz bei 170°.

II. Von einer anderen Probe ergaben 0,4072 g lufttrockene Substanz, bei 130° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, 0,0734 g Wasser.

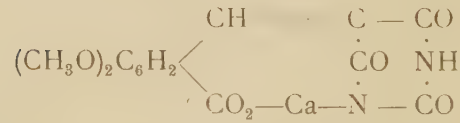
Berechnet für $C_{14}H_{10}O_7N_2Ca + 4\frac{1}{2}$ aq :	Gefunden :
H_2O 18,45 %	18,03 %

Analyse des entwässerten Salzes :

0,1304 g Substanz gaben
0,0496 g Calciumsulfat.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_7N_2Ca$:	Gefunden :
Ca 11,17 %	11,19 %

Hiernach scheint der Krystallwassergehalt des lufttrockenen Salzes zwischen 4 ½ und 5 Molekülen zu schwanken. Eine endgültige Entscheidung ließ sich nicht treffen, weil das Salz schon bei 130° sich allmählich dunkler färbt, also wahrscheinlich eine geringe Zersetzung erleidet. Der Calciumgehalt des wasserfreien Salzes entspricht einer dihydrischen Säure; demnach kommt dem Salz die Formel



zu.

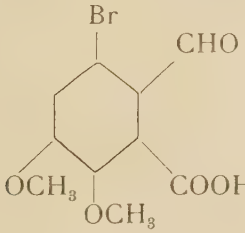
Die Barbitursäure selbst kann zwar nach Baeyer[1] Salze mit zwei Äquivalenten Metallen bilden, zum

[1] Ann. d. Chem. **130**, 141 (1864).

Beispiel das Natriumsalz $C_4H_2O_3N_2Na_2 + 2\,aq$, liefert aber vorzugsweise saure Salze, zum Beispiel das Bariumsalz $(C_4H_3O_3N_2)_2Ba + 2\,aq$, was dem Befunde bei dem obigen Calciumsalz entspricht.

Das Salz ist in lufttrockenem Zustande gelblich, färbt sich jedoch beim Stehen am Sonnenlicht rötlich. In 25 %-iger Salzsäure löst sich das wasserfreie Salz in der Kälte mit gelber Farbe leicht auf; aus der Lösung scheidet sich dann die Säure mit dem Schmelzpunkt 250° allmählich aus.

Ein Versuch, Bromopiansäure mit Barbitursäure unter den Seite 58 angegebenen Bedingungen zu kondensieren, verlief negativ, indem die Bromopiansäure unverändert zurückerhalten wurde. Wahrscheinlich beeinträchtigen die beiden in der o-Stellung zur Aldehydgruppe stehenden Radikale der Bromopiansäure,

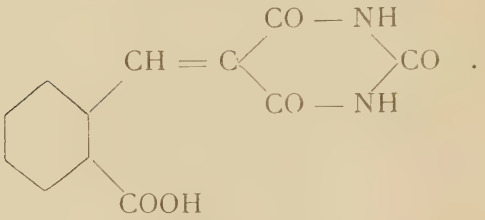


die Reaktionsfähigkeit jener Gruppe in ähnlicher Weise, wie dies nach Kehrmann und nach V. Meyer[1] in vielen andern Fällen zu beobachten ist, in denen eine an sich leicht reagierende Gruppe durch die Anwesenheit zweier in den beiden Orthostellungen befindlichen Substituenten in ihren Reaktionen behindert wird.

[1] Vergl. hierüber die Literaturzusammenstellung bei Kehrmann, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 4357 (1908).

Kondensation von o-Phthalaldehydsäure mit Barbitursäure:

Benzyliden-barbitur-o-carbonsäure,



Die Kondensation von o-Phthalaldehydsäure (1,5 g) mit Barbitursäure (1,65 g) wurde in genau der gleichen Weise durchgeführt wie die Kondensation mit Opiansäure. Das Reaktionsgemisch färbte sich auch hier gleich nach Vereinigung der Komponenten hellgelb, jedoch nicht so intensiv wie im vorigen Falle. Nach sofortiger Filtration fiel gleich ein weißer, krystallisierter Niederschlag aus. Das Ganze wurde eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und hierauf langsam bis auf etwa 30° abgekühlt. Das feste Produkt wurde nun abfiltriert, mit einer ganz geringen Menge heißem, dann noch mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2,3 g. Sie sank auf 1,5 g, als die Verbindung aus einer geringen Menge heißen Wassers umkrystallisiert wurde. Hierbei wurden mikroskopische, farblose, vierseitige, prismatische Täfelchen erhalten, welche sich bei ungefähr 271°–273° zersetzen; doch gilt für diesen Zersetzungspunkt das Gleiche wie für den des analogen Opiansäureabkömmlings. Die vorliegende Säure ist schon in der Kälte leicht löslich in verdünntem Ammoniakwasser oder in verdünnter

Natriumbicarbonatlösung, ziemlich schwer in kochendem Wasser, schwer in kochendem Eisessig, noch schwerer in siedendem Alkohol so gut wie unlöslich in Benzol.

Die Analysen des bei 120° getrockneten Körpers ergaben folgendes:

I. 0,1724 g Substanz lieferten
0,3518 g Kohlendioxyd und
0,0522 g Wasser.

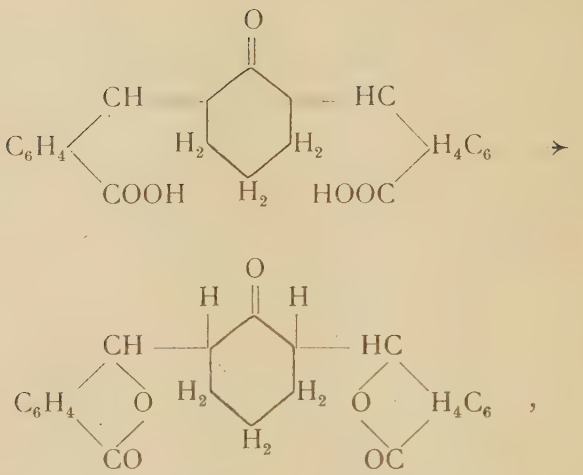
II. 0,1682 g Substanz gaben
16,8 ccm feuchten Stickstoff bei
19° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_8O_5N_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C 55,38 %	55,62 %	—
H 3,08 %	3,36 %	—
N 10,76 %	—	10,88 %

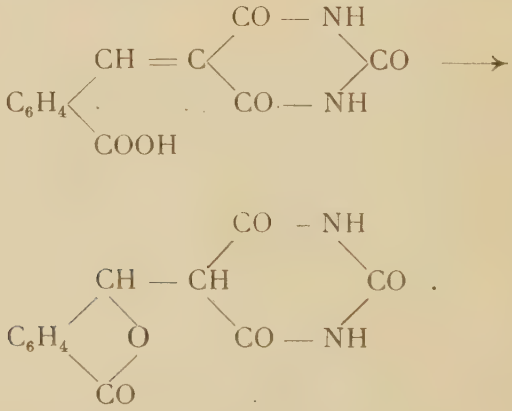
Die Analysenzahlen erweisen, daß ein Produkt von der erwarteten Zusammensetzung vorliegt. Daß dasselbe eine ungesättigte Säure ist, ergibt sich aus ihrer Löslichkeit in verdünnter Natriumbicarbonatlösung und ihrem Verhalten gegenüber verdünnter Kaliumpermanganatlösung. Die in der Überschrift angenommene Konstitutionsformel erscheint demnach gerechtfertigt.

Versuch zur Darstellung einer α-Phthalidylbarbitursäure.

Erinnert man sich an die leichte Umwandlung der ungesättigten Säure aus Phthalaldehydsäure und Cyclohexanon in ein isomeres gesättigtes Lacton,



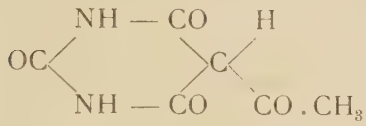
so wird man erwarten, daß auch die vorstehend beschriebene ungesättigte Säure zu einer ähnlichen Umlagerung geneigt sei:



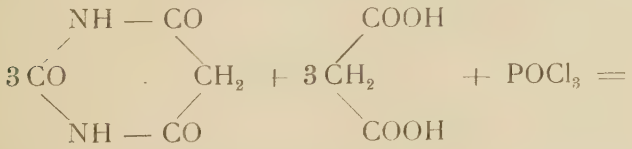
Auffallenderweise gelang es nicht, eine solche Isomerisierung herbeizuführen. Auch ein Versuch, das erwartete Lacton direkt herzustellen, nämlich durch

Kondensation von α-Bromphthalid[1] mit Barbitursäure, hatte nicht den gewünschten Erfolg.

Acetylbarbitursäure,



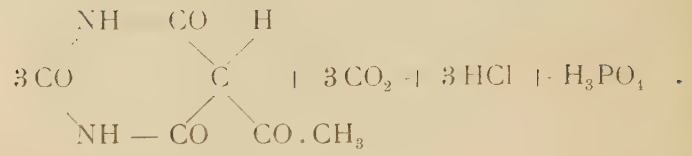
Gelegentlich der vorstehenden Untersuchungen war es aufgefallen, daß weder über den Zersetzungspunkt der Barbitursäure noch über den der Acetylbarbitursäure nähere Angaben vorliegen, und daß letztere Säure bisher nur auf indirektem Wege aus ersterer erhalten worden ist. Grimaux[2] hatte nämlich beobachtet, daß bei der Darstellung von Barbitursäure aus Malonsäure und Harnstoff mit Hilfe von Phosphoroxychlorid als Nebenprodukt ein Körper entsteht, dem er die Formel $C_3H_3NO_2$ zuschrieb. Conrad und Guthzeit[3] verdoppelten diese Formel zu $C_6H_6N_2O_4$ und erklärten, « daß man die fragliche Substanz am ehesten als Acetbarbitursäure ansprechen dürfte », deren Bildung sie im Sinne der folgenden Gleichung auffaßten:



[1] Dargestellt nach Racine durch Bromieren von Phthalid bei 130°—140°; Ann. d. Chem. **239,** 79 (1887).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **12,** 378 (1879).

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **15,** 2845 (1882).



Es schien erwünscht, diese Annahme durch Untersuchung des Produktes zu stützen, welches bei der direkten Acetylierung der Barbitursäure entsteht.

Daher wurden 2 g käufliche, gepulverte (2 Moleküle Krystallwasser enthaltende) Barbitursäure mit 2 g entwässertem Natriumacetat und soviel Essigsäureanhydrid vermischt, daß ein dünner Brei entstand. Das Ganze wurde einige Minuten zum Kochen erhitzt, indem die verdampfende Essigsäure durch Zusatz von frischem Essigsäureanhydrid ersetzt wurde. Schließlich kochte man bis zum Festwerden des Breies. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit etwa 30 ccm kaltem Wasser versetzt und sich selbst überlassen. Das überschüssig angewandte Anhydrid, sowie das Natriumacetat gingen hierbei allmählich in Lösung. Nach einstündigem Stehen wurde der ungelöste Teil abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, auf porösem Ton getrocknet und aus Wasser krystallisiert. Es fielen schwach gelblich gefärbte, glänzende, mikroskopische Blättchen aus, welche zuerst über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum, hierauf bei 120° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Sie sinterten von etwa 275° an zusammen und zersetzten sich bei 294°–295° unter starker Bräunung. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 1,3 g. Das Produkt ist in kochendem Eisessig ziemlich löslich, sehr schwer in siedendem Wasser (S. 69), absolutem Alkohol oder Aceton, fast unlöslich in Benzol oder Äther.

I. 0,1796 g Substanz gaben
0,2792 g Kohlendioxyd und
0,0608 g Wasser.

II. 0,1666 g Substanz gaben
24,8 ccm feuchten Stickstoff bei
14° und 716 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_6H_6O_4N_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C 42,35 %	42,37 %	—
H 3,53 %[1]	3,73 %	—
N 16,47 %	—	16,54 %

Es ist somit nur eine Acetylgruppe in die Barbitursäure eingetreten. Von der letztern Säure selbst unterscheidet sich ihr Acetylderivat zunächst durch den Zersetzungspunkt. Wie besondere Versuche ergaben, zersetzt sich reine, umkrystallisierte Barbitursäure, nachdem sie schon unter 100° ihr Krystallwasser abgegeben hat, bei Temperaturen, die zwischen 245° und 248° liegen, ohne jedoch zu schmelzen, also etwa 40° niedriger als die Acetylbarbitursäure. Sehr wesentlich verschieden ist die Löslichkeit beider Säuren in Wasser. Während für einen Gewichtsteil entwässerter Barbitursäure etwa 12 Gewichtsteile siedenden Wassers zur Lösung hinreichen, braucht die gleiche Menge des Acetylproduktes hierzu ungefähr 280 Gewichtsteile.

[1] Der von Conrad und Guthzeit, Ber. d. D. chem. Ges. **15**, 2845 (1882), als berechnet angegebene Prozentgehalt für Wasserstoff und Stickstoff ist irrtümlich.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Joseph Hux, Sohn der Eheleute Joseph und Theresia Hux, wurde in Frauenfeld (Thurgau) am 26. April 1883 geboren.

Nach Absolvierung der Primarschule meiner Vaterstadt genoß ich meine Gymnasialbildung an der thurgauischen Kantonsschule in Frauenfeld und am Gymnasium in Einsiedeln. An letzterm Orte erwarb ich im Sommer 1904 das Reifezeugnis.

Im Oktober 1904 wurde ich an der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert, wo ich mich speziell dem Studium der Chemie, Physik und Mineralogie widmete.

Im November 1909 erhielt ich in Basel auf Grund eines absolvierten Kurses und Examens den Befähigungsausweis eines kantonalen Lebensmittelinspektors und bin seit dem 1. Januar 1910 als Assistent und Lebensmittelinspektor an der « Urschweizerischen Untersuchungsanstalt » in Schwyz tätig.

Am 17. März 1911 bestand ich die mündliche Doktorprüfung.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Laboratorien und Vorlesungen folgender Herren Professoren :

Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, v. Estreicher, de Girard, Gockel, Glücksmann, Gyr, Kathariner, v. Kowalski, Ursprung.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.